

<報文>溶融ジルコニウムの窒素吸収

著者	斎藤 恒三, 津 安英, 峯浦 潔
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	29
号	1
ページ	1-11
発行年	1973-11-24
URL	http://hdl.handle.net/10097/32668

熔融ジルコニウムの窒素吸収

斎藤 恒三* 津 安英* 峯浦 潔**

Absorption of Nitrogen by Liquid Zirconium. By Tunesō SAITŌ, Yasuhide TSU and Kiyoshi MINEURA.

Experimental study was conducted on the solubility of nitrogen in liquid zirconium by means of the levitation-melting technique. The specimen was melted in the flow of N_2 -Ar gas mixture having nitrogen partial pressure at an order of 10^{-4} atm. The molten specimen was quenched into a water-cooled copper mould after a specified time of melting. Then, the specimen was analysed by Kjeldahl method to determine the nitrogen content. The results of this investigation suggested that the absorption rate of nitrogen by liquid zirconium increased directly proportional to the numbers of nitrogen molecule collided with metal surface of the specimen. It was found that the nitrogen contents of the liquidus line of zirconium nitride in the measured temperature range, 2000 to 2700°C, was deviated to smaller side than that estimated by Domagala et al. These results were explained by using a statistical thermodynamic model.

(Received June 25, 1973)

1. 緒 言

最近の宇宙，航空，石油化学などの諸工業のめざましい進歩発展にともない，各種材料に課せられる条件は益々苛酷なものとなって来ている．金属材料においても例外ではなく，全く新しい特性を有する材料の要求が強まり，一般に耐熱，耐蝕，耐磨耗性に富む遷移金属が新しい材料として見なおされている．われわれは遷移金属に対する窒素の挙動を明かにするために週期律表におけるチタンより鉄にいたる第1週期の遷移金属（Ti, V, Cr, Mn, Fe）の熔融状態における窒素吸収について研究し報告して来た^{1),2)}．ひきつづき，今回は第2週期のジルコニウムについて研究を進めることにした．ジルコニウムは原子炉材料として重要であるばかりでなく，耐蝕，耐酸性に優れていることから各種機材に用いられる．また，優れたガス吸収性を有することから真空管のゲッターとして，或いは鉄鋼の脱酸脱窒剤として用いられている．

Zr-N 系合金の状態図は Domagala ら³⁾ によって 2,000°C 以下の固相では明らかにされている．それによれば 862°C 以下で α 相 (h. c. p.) が存在し，862°C ~ 1,852°C の範囲で β 相 (b. c. c.) が存在し，液相と窒化物から α 相を生じる包晶温度は $\approx 1,985^\circ\text{C}$ ，液相と α 相より β 相を生ずる温度は $\approx 1,880^\circ\text{C}$ である．さらに窒化物 ZrN の存在を認め，その融点は凡そ 2,980°C であると報じている． β -Zr 中への窒素の溶解度に関して Mallett ら⁴⁾ の研究があり，それによれば窒素の溶解熱は $12,900 \pm 500 \text{ cal/mol}$ である．しかしながらジルコニウムは高融点である上に非常に活性な金属であるために適当なるつぼがなく，液体状態における研究は殆んど行なわれていない．

われわれはレビテーション溶解炉を用いてるつぼ材の影響をさけて，液体状態における窒素吸収量の測定を行ない，また Zr-N 系合金の液相線を決定し，同時に Domagala らの提出している状態図の一部チェックを行った．

東北大学選鉱製錬研究報告第623号 昭和47年10月日本金属学会にて講演

* 東北大学選鉱製錬研究所

** 東北大学大学院生 現在 住友金属(株)鹿島工場

1) Y. Tsu & T. Saito: Proceedings ICSTIS, 461; Trans. ISIJ, **11** (1971), 461.

2) 津 安英，斎藤恒三：金属誌投稿中

3) R.F. Domagala, D.J. McPherson & M. Hansen: Trans. Met. Soc. AIME, **206** (1956), 98.

4) M.W. Mallett: J. Electrochem. Soc., **101** (1954), 1.

2. 実 験

使用したジルコニウム試料は純度 99.9% の粉末ジルコニウムと純度 99.6% のスポンジ・ジルコニウムの2種類を凡そ 10^{-5}atm の真空中で電子ビーム溶解したものを用いた. 第1,2表に電子

第1表 99.9% 粉末ジルコニウム中の主な不純物

Si	200ppm
Fe	50
Ti	10
Na	100
Mg	600

第2表 99.6% スポンジ・ジルコニウム中の主な不純物

Al	22 ppm	N	17
B	0.3	Ni	28
Cl	61	O	755
Cr	189	Pb	>10
Co	>5	Si	60
Fe	924	Ti	>10
Hf	78	V	>15
Mn	17	Mg	31

ビーム溶解する前のジルコニウムの化学分析値を示した. 電子ビーム溶解後の試料の窒素含有量は粉末ジルコニウムでは 0.246%, スポンジジルコニウムでは 0.0022% であった.

実験方法としては, 前報と同様に試料を所定の窒素分圧中で一定温度に保持し, 窒素吸収量が飽和に達した後, 水冷銅鑄型に落下急冷する, いわゆるサンプリング法を採用し, 試料の溶解にはレビテーション溶解炉を用いた. 試料の温度は2色高温計を用いて測定し, 急冷試料はキエルダール法で窒素分析を行った.

熔融ジルコニウムと平衡する窒素分圧は ZrN の生成自由エネルギー⁵⁾ より凡そ $10^{-4} \sim 10^{-5}\text{atm}$ であると推定される. このよう

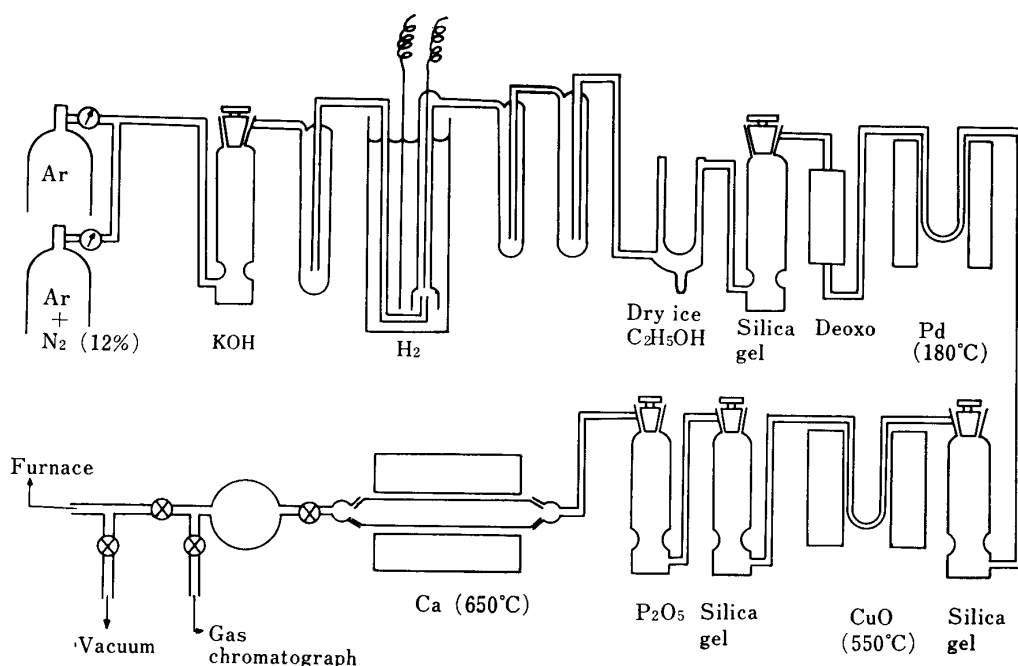
な低窒素分圧を得るために, 反応系を閉じた系として Ar-N_2 混合ガスを封入し, 更に減圧に保持した炉中で浮揚溶解を試みたが装置の関係上成巧しなかった. そこで第1図に示すように 1.2% の N_2 を含む Ar-N_2 混合ガスボンベを用い, これを更に Ar で数10倍に薄めることによって約 10^{-4}atm の窒素分圧を得る方法を採用した. すなわち 1.2% N_2 - Ar 混合ガスを約 0.05 l/min で流出し, これに約 2~3 l/min で Ar を流出混合し, ガス精製装置を通してレビテーション溶解炉に導入した. 炉の入口より混合ガスの一部をガスクロマトグラフに導き窒素分圧の測定に供した.

3. 実 験 結 果

3-1 熔融ジルコニウムの窒素吸収

初めに平衡値を得るにはどこまで窒素分圧を下げなければならないか, また平衡に到達するには何分間保持する必要があるかを検討した. 第2図は粉末ジルコニウムを用い, 窒素分圧を 10^{-2}atm から 10^{-4}atm に変えて測定した窒素の吸収曲線を示す. 図中黒点で sol. と表示した測定点は窒化物の析出によって固体状態となったもので, これ以上窒素を吸収させてもジルコニウムが全て窒化物に変るだけなので, これ以上の吸収測定は行なわなかった. 窒素分圧を $4.8 \times 10^{-4}\text{atm}$ に下げ温度を $2,515^\circ\text{C}$ に上げると平衡値の得られることが判る. しかし本実験装置では窒素分圧をこれ以上下げることができなかった. また, 本実験で使用したレビテーション溶解炉では, このような高温を得るためには max. power を供給する必要があるので発振機の保護のため1回の溶解時間はせいぜい 30~60 min が限度である. 従ってこれ以上の溶解時間が必要な場合には 30~60 min 間溶解した後試料を水冷銅金型に鑄込み, 発振機を $\sim 60\text{min}$ 程度休ませた後再びその急冷試料をセットして溶解する方法を用い, その合計した時間を試料の溶解時間とした. 第3図は試料にスポンジ・ジルコニウムを用い, 温度 $2,250^\circ\text{C}$, 窒素分圧 $2.9 \times 10^{-4}\text{atm}$ における測定結果である. 図から窒素吸収量は溶解時間と共に直線的に増加することが判る. このような低窒素分圧下で浮揚溶解を行う場合には, 液相中の窒素の拡散が律速段階とは考え難く, 吸窒速度は単位時間当りに熔融金

5) J.F. Elliott & M. Gleiser: Thermochemistry for steelmaking (1960), Addison-Wesley Publishing Company Inc.



第1図 ガス精製装置

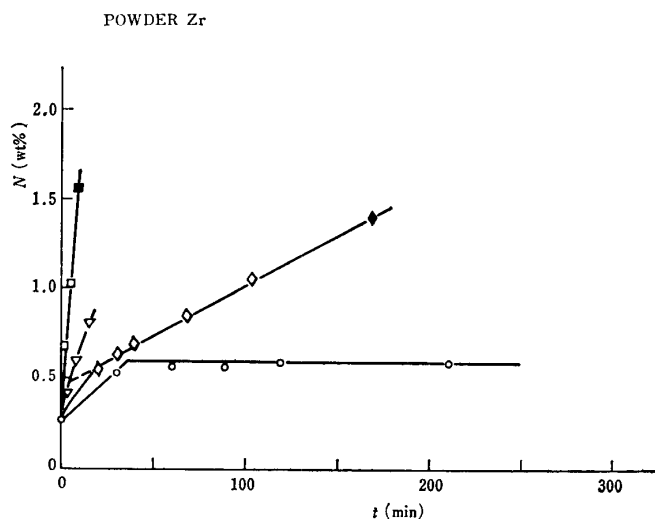
属表面に衝突する窒素分子数によって決まるものと考えれば、後述のように窒素吸収量 (W) と溶解時間 (t) との関係は次式で表わされる。

$$W \text{ (wt \%)} = \frac{2MPvSt}{mRT} \times 100$$

ここで、 M は窒素原子量、 P は窒素分圧、 v は金属表面におけるガス流速、 S は金属の表面積、 m は金属の重量、 R は気体定数、 T は温度を表わす。実験条件より p , v , S , m , T を見積り上式を用いて吸収曲線を描くと第3図の点線 I が得られ、測定値と非常によく一致することが判る。同様の計算を第2図の窒素分圧が $9.3 \times 10^{-4} \text{ atm}$ の場合に適用してみると、ガス流量が $2,000 \text{ ml/min}$ であることから $v \approx 1,050 \text{ cm/min}$ と見積られ、上式より 100 min 間で窒素濃度は 0.57% 増加することになる。

この結果は試料の溶解後約 30 min 経過した後の窒素吸収速度とよく一致している。また窒素分圧 $1.6 \times 10^{-2} \text{ atm}$ の場合についてみると、ガス流量 $1,100 \text{ ml/min}$ より $v \approx 580 \text{ cm/min}$ と見積られるので 5 min 間で窒素濃度は 0.48% 増加するはずである。これは実測の 5 min 間に窒素濃度が 0.55% 増加している結果とも比較的良好に合っている。

これらのことより、窒素吸収速度は金属表面に衝突する窒素の分子数によって決まるものといえる。そこで、前式を用いて窒素分圧の違いによる測定点を補正して第4,5図に示した。前述のごとく、本研究では窒素分圧を $2.5 \times 10^{-4} \text{ atm}$ 以下に下げることが出来ず、また毎回の実験ごとに

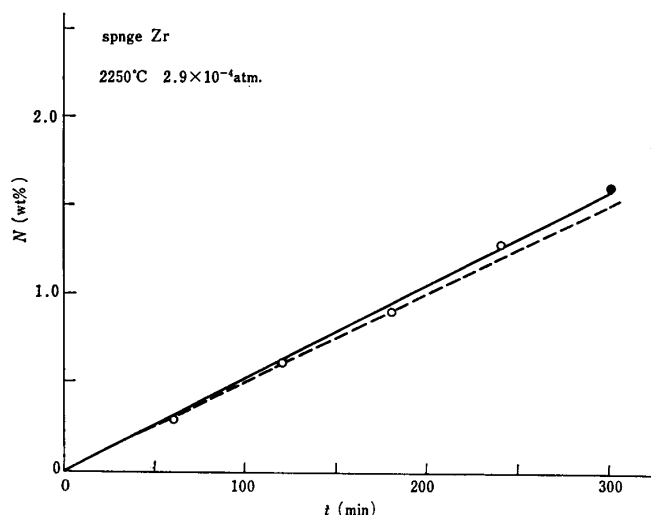
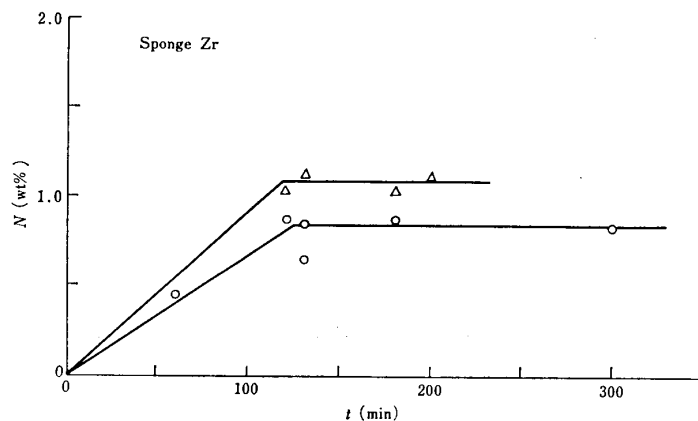


第2図 熔融ジルコニウムの窒素吸収速度

- 2250°, $1.6 \times 10^{-2} \text{ atm}$ ▽ 2360°, $5.3 \times 10^{-3} \text{ atm}$
- ◇ 2250°, $9.3 \times 10^{-4} \text{ atm}$ ○ 2515°, $4.8 \times 10^{-4} \text{ atm}$
- ◆; ■ sol

第 3 表 平衡到達時間の実験値と計算値

metal	p_{N_2} (atm)	T (°K)	W_{eq} (Wt %)	v (cm/min)	t_{eq} (min)	$t(cal)$ (min)
Cr	1.0	2373	3.4	1000	<1	0.3
Ti	0.024	2373	1.8	1600	3.5	4.3
V	0.064	2373	3.7	1600	2	3.2

第 3 図 熔融ジルコニウムの窒素吸収速度
2250°C, 2.9×10^{-4} atm ○ liq ● sol第 4 図 熔融ジルコニウムの窒素吸収速度
—○— 2360°C, 4.4×10^{-4} atm
—△— 2515°C, 5.8×10^{-4} atm

窒素分圧を一定にセットすることが出来なかったため、窒素溶解度と窒素分圧との関係や温度との関係を明らかにすることは出来なかった。

3-2 Zr-N 系状態図

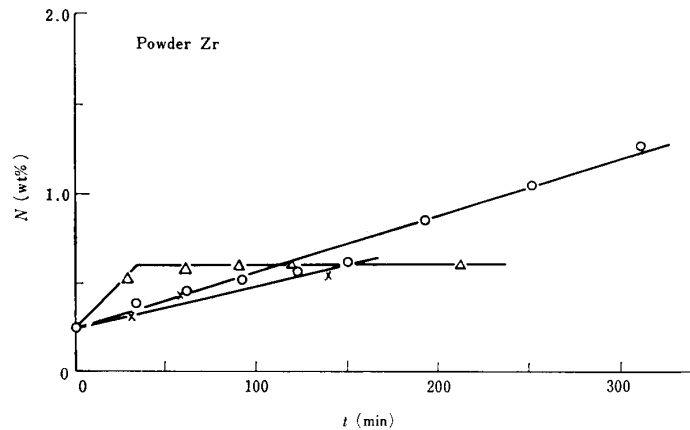
Zr-N 系状態図については R. F. Domagala らにより約 2,000°C 以下ではほぼ明らかにされている。しかしながら、高温活性なジルコニウムの液体状態における研究は非常に困難であるために、ZrN はもちろん α 相および β 相の液相線は全く不明である。そこで液相線を決定制し、あわせて Domagala らの状態図の一部をチェックすることとした。

液相線を決定制するために次の方法を用いた。凡そ 1% N_2 -Ar 雰囲気中でジルコニウムを浮揚溶解し、その表面を肉眼で観察しながら ZrN 相や或いは α 相の析出によって熔融ジルコニウムが固体化したら直ちに急冷する、或いはまた、固体化する直前に急冷し、その両者の窒素濃度を分析してプロットし、それらの中間に液相線を描くこととした。第 6 図はこの方法によって得た液相線を示す。図から判るように Domagala らによって推定されていた液相線よりも本測定結果は著しく Zr 側に偏っている。

また、X 線マイクロアナライザー (XMA) を用いて析出した窒化物の組成を求めた。第 6 図にその測定結果を示す。

図から判るように、固相線も Domagala らのものよりかなり Zr 側に片寄ったものとなった。しかしながら、この値は XMA で窒素濃度が求められず、Zr 濃度を測定しその濃度の減少を窒素量の増加とみなす方法を用いたので、得られた値の誤差は幾分大きいものと思われる。また、同図には 2.70% N の試料を 1,930°C, 1,975°C で焼鈍し、XMA により α 相の固相線を求めた結果も示した。これらの値は Domagala らの値と全くよく一致している。これらの顕微鏡写真の数例を写真 1~5 に示した。写真 1, 2 は析出した窒化物を示している。窒化物の周囲には α 相がみ

とめられ包晶反応を受けたものと考えられる。いずれの試料も固体化した後直ちに急冷しているため、温度が低いほど生成した窒化物は小さく、2, 200°C, 2, 300°Cで析出した窒化物は表面を除いて包晶反応をうけて α 相に変化したものと思われる。窒化物は表面を除いて認められなかった。写真3, 4は2.70% Nの試料を18分間焼鈍したものである。 α 相の粒界が僅かに包晶反応を受けて β 相の析出していることがうかがえる。写真5は4.33% Nの試料を1, 730°Cで15分間焼鈍したもので、 α 相のみである。



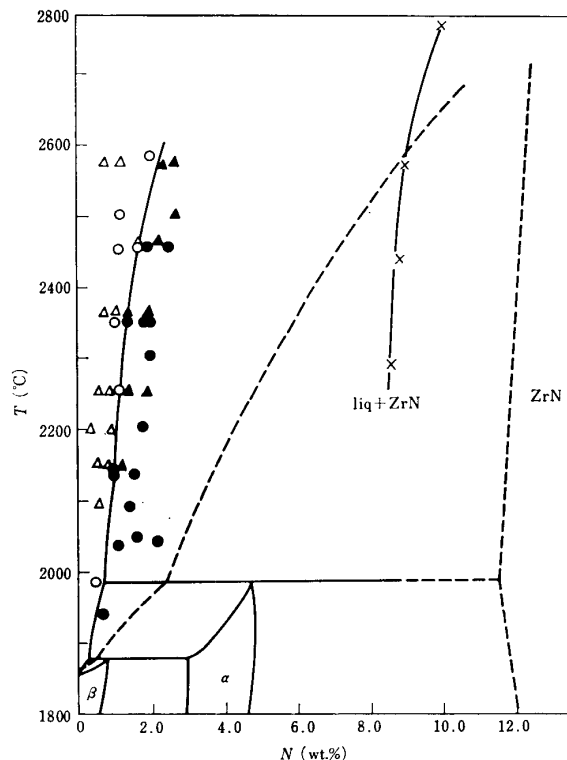
第5図 熔融ジルコニウムの窒素吸収速度

—○— 2360°C, 6.3×10^{-4} atm
—×— 2250°C, 4.0×10^{-4} atm
—△— 2515°C, 4.8×10^{-4} atm
• solid

4. 考 察

4-1 レビテーション溶解法による熔融金属の窒素吸収速度

我々は溶鉄、熔融マンガンや熔融クロム、熔融バナジウム、熔融チタンの窒素吸収量の測定を行い、その際これらの熔融金属中の窒素とガス相中の窒素との平衡は僅か数分間で到達することを認め報告して来た。しかるに本研究においては熔融ジルコニウムの窒素吸収速度が著しく小さいことを認めた。この原因がジルコニウムの本質的なものにあると考える理由は特になく、窒素分圧が著しく低いことにあるものと考えられる。 10^{-4} atmのように低い窒素分圧中でレビテーション溶解する場合には熔融金属中の窒素の拡散が吸収速度における律速段階になっていると考えられず、また高温であるために窒素分子の解離吸着反応はすみやかに起るものと考えられるので窒素吸収速度は単位時間当りに金属表面に衝突する窒素分子の数によって決まるものと考え得る。この考えが妥当であることは第3図に見られるように窒素吸収量が溶解時間に比例して増加していることからもうかがわれる。そこでこのような考えのもとに窒素吸収量と溶解時間との関係を求めてみる。



第6図 Zr-N 系合金の状態図

○, • : Sponge Zr
× : XMA
△, ▲ : Powder Zr
--- : Domagala et al.

今、熔融金属に接している温度一定のガス層を考える。このガス層中の窒素分圧を P' 、体積を V とし、 P' は反応管内のバルクの窒素分圧 P とほぼ等しいと仮定する。この仮定は本研究における温度範囲ではジルコニウムの蒸気圧が非常に低いことから、ジルコニウム蒸気による窒素の希釈や吸収がほとんどないので妥当であると思われる。従って、この層中では理想気体の条件が成立するので、この層中にある窒素原子の数 n は



写真 1. 2570°C 1.967 % N ×100



写真 2. 2450°C 1.808 % N ×100

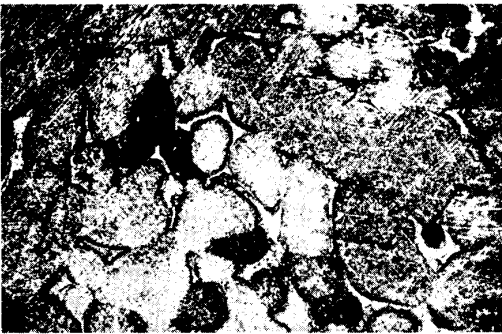


写真 3. 1970°C 18 分焼鈍 2.70 % N ×100



写真 4. 1975°C 18 分焼鈍 2.70 % N ×200



写真 5. 1730°C 15 分焼鈍 4.33 % N ×200

$$n = \frac{PV}{kT}$$

で与えられる.

金属表面に接するガスの流速を v とすれば単位時間に金属に衝突する窒素分子の数は

$$\frac{n}{V} vS$$

である. ここで, S は金属の表面積である. 窒素の解離吸着反応が吸収速度の律速段階ではないと

すれば, 単位時間に金属に吸収される窒素の数は

$$2 \frac{n}{V} vS$$

となる. 吸収された窒素濃度を W (wt %), 金属の重量を m , 窒素の原子量を M とすれば金属中の窒素原子の数は

$$\frac{m \times \frac{W}{100}}{M}$$

であるから吸収された窒素量と溶解時間 t との関係は

$$W = \frac{2MPvSt}{mRT} \times 100$$

となる. 前述のように, この式は熔融ジルコニウムの窒素吸収速度に対してよくあてはまったが, 他の金属に対しても妥当なものであるか否かを検討した. すなわち, 平衡窒素吸収量 W_{eq} より次

式により平衡到達時間 t_{eq} を求め、この値と実験的に求めた平衡到達時間とを比較した。

$$t_{eq} = \frac{mRT}{2MPvS} \left[\frac{W_{eq}}{100} \right]$$

その結果を第3表に示す。これからこれらの金属に対しても比較的良好な式があてはまることが判る。

4-2 Zr-N 系合金の液相線に関する熱力学的考察

第6図に見られるように、本研究結果によれば Zr-N 系合金の液相線は Domagal ら³⁾ の推定しているものより大巾に Zr 側に偏っている。そこでこの結果が α 相や ZrN 相（便宜上これを δ 相と呼ぶことにする）の熱力学的性質からみて妥当なものであるか否かを液体、固溶体および非化学量論的化合物の簡単な熱力学的モデルを用いて検討する。

4-2-1 非化学量論的化合物の自由エネルギーなどの導出

ZrN 相 (δ 相) は line compound でなく NaCl 型の原子配列をなし、その上に格子欠陥を有する非化学量論的化合物である。非化学量的化合物の熱力学的モデルはすでに Schottky-Wagner⁶⁾ によって提出されているのでそれを採用して δ 相の自由エネルギーを求める。今 x_0 のまわりに相成範囲を有する δ 結晶構造の化合物 $A_{(1-x)} B_x$ を考える。Schottky-Wagner のモデルでは、この化合物は A 及び B の2つの準格子から成り、それらはそれぞれ空格子点や侵入型格子点をもち、更に B 準格子点に A 原子が入り、逆に A 準格子点に B 原子の入っているような置換型欠陥を考えている。しかしながら B 原子数が A 原子数より少ない侵入型化合物のみを考えることにすれば、第1近似として A 格子点の空孔と B 格子点の空孔のみ考慮すれば良いことになる。そうすれば A 原子の数は (1) 式で与えられる

$$N_0 (1-x) = (1-x_0) N_S - N_{A^+} \quad (1)$$

ここで N_0 =アボガドロ数、 N_S =全格子点数、 N_{A^+} =A 格子の空孔数である。

B 原子数は (2) 式で与えられる。

$$N_0 x = x_0 N_S - N_{B^+} \quad (2)$$

ここで N_{B^+} =B 格子点の空孔数である。 $N_S/N_0=y$ とすると空格子点の割合は

$$(N_S - N_0)/N_S = \left(1 - \frac{1}{y}\right) \quad (3)$$

となる。

δ 相の自由エネルギーは次式で表わされる。

$$\begin{aligned} F^\delta = & (1-x) F_A^0 + x F_B^0 + y \{ F_*^\delta [x_0] - (1-x_0) F_A^0 \\ & - x_0 F_B^0 \} + \{ (1-x_0) y - (1-x) \} F_{A^+} + (x_0 y - x) F_{B^+} \\ & + RT \{ [y(1-x_0) + (x-1)] \ln \{ (1-x_0) y + (x-1) \} y(1-x_0) \\ & + (1-x) \ln (1-x) / (1-x) y \} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 F_A^0 , F_B^0 =A, B の標準自由エネルギー、 F_{A^+} , F_{B^+} =A, B の空格子の生成自由エネルギー、 F_{A^+} , F_{B^+} =A, B の空格子の生成自由エネルギー、 F^δ =空格子点のない化学量論的化合物の自由エネルギー

である。任意の温度、圧力、組成において F^δ は極小でなければならないことから (5), (6) 式が得られる。

$$\begin{aligned} -RT \ln \alpha = & F_*^\delta [x_0] - (1-x_0) (F_A^0 - F_{A^+} + RT \ln (1-x_0)) \\ & - x_0 (F_B^0 - F_{B^+} + RT \ln x_0) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\ln \alpha = (1-x_0) \ln \{ (1-x_0) y + x - 1 \} / y + x_0 \ln (x_0 y - x) \quad (6)$$

ここで α は vacancy parameter とよばれるもので $x=0.5$ の場合には

$$\alpha = N_{A^+}/N_S = N_{B^+}/N_S = 0.5 (N_S - N)/N_S \quad (7)$$

6) C. Wagner: Thermodynamics of alloys, (1952), 5,6 Addison-Wesley, Cambridge, Mass.

となる, 即ち A 空格子或いは B 空格子の割合を表わす. また一般に微分自由エネルギーは (8), (9) 式で与えられる.

$$\bar{F}_A = F - x \frac{\partial F}{\partial x} = F_A^0 - F_A^+ + RT \ln (1-x) / \{(1-x_0)y + x - 1\} \quad (8)$$

$$\bar{F}_B = F - (1-x) \frac{\partial F}{\partial x} = F_B^0 - F_B^+ + RT \ln x / (x_0 y - x) \quad (9)$$

これらの式を δ 相に適用すれば即ち $x=0.5$ と置き $A=Zr$, $B=N$ で書き改めれば, F^δ , \bar{F}_{Zr}^δ , \bar{F}_N^δ はそれぞれ

$$\begin{aligned} F^\delta = & (1-x) F_{Zr}^0 + x \cdot \frac{1}{2} \cdot F_{N_2}^0 + y \left(F_{*}^\delta [0.5] - 0.5 F_{Zr}^0 - 0.5 \times \frac{1}{2} F_{N_2}^0 \right) \\ & + (0.5y - x) F_N^+ + (0.5y + x - 1) F_{Zr}^+ + RT \{ (0.5y + x - 1) \\ & + \ln (0.5y + x - 1) / 0.5y + x \ln x / 0.5y + (0.5y - x) \ln (0.5y - x) / 0.5y \\ & + (1-x) \ln (1-x) / 0.5y \} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\bar{F}_{Zr}^\delta = F_{Zr}^0 - F_{Zr}^+ + RT \ln (1-x) / \{0.5y - (1-x)\} \quad (11)$$

$$\bar{F}_N^\delta = \frac{1}{2} F_{N_2}^0 - F_N^+ + RT \ln x / (0.5y - x) \quad (12)$$

となる. ここで (13), (14) 式が成立しなければならない.

$$-RT \ln \alpha = F_{*}^\delta [0.5] - 0.5 (F_A^0 + F_B^0 - F_A^+ - F_B^+) - RT \ln 0.5 \quad (13)$$

$$y = (1 - 4\alpha^2)^{-1} [1 + \{1 - 4x(1-x)(1 - 4\alpha^2)\}^{1/2}] \quad (14)$$

一般に α は 10^{-2} よりはるかに小さい値であるので, 今 $x < 0.5$, $\alpha^2 / (1-2x)^2 \approx 0$ とすれば (11), (12) 式は (15), (16) 式となる.

$$\bar{F}_{Zr}^\delta = F_{Zr}^0 - F_{Zr}^+ + RT \ln (1-2x) / 4(1-x)\alpha^2 \quad (15)$$

$$\bar{F}_N^\delta = \frac{1}{2} F_{N_2}^0 - F_N^+ + RT \ln x / (1-2x) \quad (16)$$

(15), (16) 式において未知数は F_{Zr}^+ , F_N^+ , α であるが, これらの値は δ 相に隣接する α 相及び N_2 ガス相との相平衡から算出される.

4-2-2. α 固溶体の自由エネルギーなどの導出

A の格子点の 1 個当り n 個の C 原子の入りうる侵入型格子点を有する α 侵入型固溶体を考える. 任意の C 格子点が C 原子によって占有されている時はその固りの $(z-1)$ 個の侵入型格子点はい他の C 原子によって占有されることはないと考えたと α 固溶体は仮想的化合物 ACn/z に対応する濃度 $x=n/(n+z)^{-1}$ まで固溶することになる.

ここで z は exclusion parameter とよばれ理想的侵入型溶液即ち他の C 原子によって C 格子点が排除されない時は $z=1$ である. かかる固溶体 1 モルの自由エネルギーは次式で定義される⁷⁾.

$$F^\alpha = \left[1 - \frac{(n+z)}{n} x \right] F_A^\alpha + \frac{(n+z)}{n} x F_{A^{Cn/z}}^\alpha + F_E^\alpha - TS_p^\alpha \quad (17)$$

ここで $F_{A^{Cn/z}}^\alpha$ は $x=n/(n+z)$ に対応する仮想的 ACn/z 相の自由エネルギー, F_E^α は α 溶体の混合の過剰自由エネルギー, S_p^α は配列のエントロピーで (18) 式で与えられる.

$$\begin{aligned} S_p^\alpha = & -\frac{R}{z} \left[xz \ln x/n - n(1-x) \ln (1-x) \right. \\ & \left. + n \left(1 - \frac{x(n+z)}{n} \right) \ln \left(1 - \frac{x(n+z)}{n} \right) \right] \end{aligned} \quad (18)$$

7) L. Kaufman, S.V. Radcliffe & M. Cohen: Decomposition of Austenite by Diffusion Controlled Processes, Interscience Publishers New York (1962), 313.

従って、微分自由エネルギーは (19), (20) となる.

$$\bar{F}_A^\alpha = F_A^\alpha + \frac{RT}{2} \ln \left[\frac{n-x}{n} \frac{(n+z)}{(1-x)} \right] + F_E^\alpha - x \frac{\partial F_E^\alpha}{\partial x} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \bar{F}_C^\alpha = & \left(\frac{n+z}{n} \right) F_{A^{Cn/z}}^\alpha - \frac{z}{n} F_A^\alpha + RT \ln \left[\frac{x}{n - (n+z)x} \right] \\ & + F_E^\alpha + (1-x) \frac{\partial F_E^\alpha}{\partial x} \end{aligned} \quad (20)$$

第一近以として 0°K のエンタルピー及び振動の自由エネルギー変化は $F_{A^{Cn/z}}^\alpha$ に対し1次の寄与をなすものとする.

また高温では振動の自由エネルギーは $3RT \ln \theta/T$ で近以できる. 従って $A^{Cn/z}$ 1モルの自由エネルギーは (21) 式で表わされる

$$\begin{aligned} \bar{F}_{A^{Cn/z}}^\alpha = & H_{A^{Cn/z}}^\alpha [0^\circ\text{K}] + 3RT + \left\{ \left(1 - \frac{n}{n+z} \right) \ln \frac{\theta_A^\alpha}{T} \right. \\ & \left. + \frac{n}{n+z} \ln \frac{\theta_C^{*\alpha}}{T} \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

ここで $H_{A^{Cn/z}}^\alpha [0^\circ\text{K}]$ は 0°K において $\left(1 + \frac{n}{n+z} \right)$ モル αA と $\frac{n}{n+z}$ モルの C から 1 モルの $\alpha A^{Cn/z}$ を生成する熱量を表わす.

$\theta_A^{*\alpha}$, $\theta_C^{*\alpha}$ は化合物 $\alpha A^{Cn/z}$ 中の A , C 原子の Debye 温度であり 2-Debye- θ method⁸⁾ によれば (22) 式の関係がある.

$$\theta_C^{*\alpha} = \theta_A^{*\alpha} M_A^{1/2} M_C^{-1/2} \quad (22)$$

ここで M は原子量を表わす.

αA 及び C のエンタルピーは 0°K において共に 0 であるので高温では次式が成り立つ.

$$F_A^\alpha [T] \approx 3RT \ln \theta_A^{0\alpha}/T \quad (23)$$

ここで $\theta_A^{0\alpha}$ は純 αA の Debye 温度である.

最後に F_E^α について考える. F_E^α はその定義から温度に依存しない項と温度に依存する項に分ける事ができよう. 温度によらない項は K を定数とすれば, $Kx \left(1 - \frac{n+z}{n}x \right)$ で表わす事が出来る. もし A 及び C の Debye 温度が (6) 式によって関係づけられるとすれば F_E^α は (24) 式で表わされる.

$$\begin{aligned} F_E^\alpha [x, T] = & Kx \left(1 - \frac{n+z}{n}x \right) + 3RT \left\{ (1-x) \ln \frac{\theta_A^\alpha [x]}{\theta_A^{0\alpha}} \right. \\ & \left. + x \ln \left(\frac{\theta_C^\alpha [x]}{\theta_C^{*\alpha}} \right) \left(\frac{\theta_A^{0\alpha}}{\theta_A^{*\alpha}} \right)^{z/n} \right\} \end{aligned} \quad (24)$$

ここで $\theta_A^\alpha [x]$, $\theta_C^\alpha [x]$ は組成が x である時の α 溶体中の成分 A 及び C の Debye 温度である. (20), (23), (24) 式を (19), (20) 式に代入すれば α 固溶体中の A, C の化学ポテンシャルを (25), (26) 式で表わすことができる.

$$\begin{aligned} \bar{F}_A^\alpha = & F_A^\alpha + \frac{RT}{z} \ln \frac{n-x}{n} \frac{(n+z)}{(1-x)} + Kx^2 \frac{n+z}{n} \\ & + 3RT \left\{ \ln \frac{\theta_A^\alpha [x]}{\theta_A^{0\alpha}} - \frac{x}{\theta_A [x]} \frac{d\theta_A^\alpha [x]}{dx} \right\} \end{aligned} \quad (25)$$

8) L. Kaufman: Trans. AIME, **224** (1962), 1006.

$$\begin{aligned}\bar{F}_C^\alpha &= \frac{n+z}{n} H_{AC^\alpha n/z} [0^\circ\text{K}] + 3RT \ln \frac{\theta_C^{0\alpha}}{T} + RT \ln \frac{x}{n - (n+z)} \\ &+ K \left\{ 1 - 2x \frac{n+z}{n} + x^2 \frac{(n+z)}{n} \right\} \\ &+ 3RT \left\{ \ln \frac{\theta_C^\alpha [x]}{\theta_C^{0\alpha}} + \frac{(1-x) d\theta_C^\alpha [x]}{\theta_C^\alpha [x] dx} \right\}\end{aligned}\quad (26)$$

式中の n は結晶構造から評価される。即ち hcp 及び fcc では $n=1$, bcc では $n=3$ である。また A および C の Debye 温度の組成依存性は融点と体積から推定する事が出来る⁹⁾。Zr-N 系の固溶体では $\theta_{Zr}^\alpha [x] \approx 265$, $\theta_N^\alpha [x] \approx 665$, $K \approx 0$, $H_{ZrN^\alpha} [0^\circ\text{K}] \approx -42,000 \text{ cal/mol}$ と推定されている⁹⁾ ので \bar{F}_{Zr}^α 及び \bar{F}_N^α はそれぞれ (27), (28) で表わされる。

$$\bar{F}_{Zr}^\alpha - F_{Zr}^\alpha = RT \ln (1-2x) (1-x)^{-1} \quad (27)$$

$$\bar{F}_N^\alpha - \frac{1}{2} F_{N_2}^0 = -\frac{1}{2} F_{N_2}^0 - 84000 + RT \ln 665/T + RT \ln x (1-2x)^{-1} \quad (28)$$

$x^\delta \approx 0.40$ とし $(\alpha+\delta)$ 相をはさんで \bar{F}_{Zr} および \bar{F}_N を平衡させると

$$F_{N^+} \approx 90,000 - 23.3T \quad (29)$$

$$F_{Zr^+} + 2RT \ln 2\alpha = -3400 + 1.5T \quad (30)$$

が得られる。また δ 相の高窒素濃度側の限界を TiN- δ 相¹⁰⁾ と同じく $x \approx 0.53$ とすれば (31), (32) 式が得られる。

$$F_{Zr^+} \approx 56,200 - 1.25T \quad (31)$$

$$RT \ln \alpha \approx -29,800 \quad (32)$$

4-2-3 融体の自由エネルギーなどの導出

次に非常に疑問のある仮定であるが液相は規則溶液であるとすれば液相の自由エネルギーは (32) 式で表わされる。

$$F^L = (1-x) F_{Zr}^0 + x \frac{1}{2} F_{N_2}^0 + RT \{ x \ln x + (1-x) \ln (1-x) + Wx (1-x) \} \quad (33)$$

ここで W は interchange energy であり, $x=0$, $T=T^\delta$ の時 $F^L=F^\delta$ であるとして直接求めることができる。

$$T = T^\delta = 2980^\circ\text{C}$$

$$\Delta F^\delta [0.5, T] \approx \Delta F_*^\delta = -82,820 + 23.11T$$

を採用すると¹¹⁾ $W = -12,490 \text{ cal/mol}$ がえられる。

この値を (33) 式に代入して微分自由エネルギーを求めると

$$\bar{F}_{Zr}^L = F_{Zr}^0 + RT \ln (1-x) - 12,490x^2 \quad (34)$$

$$\bar{F}_N^L = \frac{1}{2} F_{N_2}^0 + RT \ln x - 12,490(1-x)^2 \quad (35)$$

となる。

4-2-4 Zr-N 系の液相線

さて $(L+\delta)$ 相の両端で各成分の化学ポテンシャルが等しいことから (36), (37) 式が成り立つ。

$$\bar{F}_{Zr}^L [x = x^L] = \bar{F}_{Zr}^\delta [x = x^\delta] \quad (36)$$

$$\bar{F}_N^L [x = x^L] = \bar{F}_N^\delta [x = x^\delta] \quad (37)$$

9) L. Kaufman & E.V.: Metallurgy at high pressures and high temperatures, Gordon and Breach Science Pub. New York.

10) M. Hansen & K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill Book Co. New York, 1958.

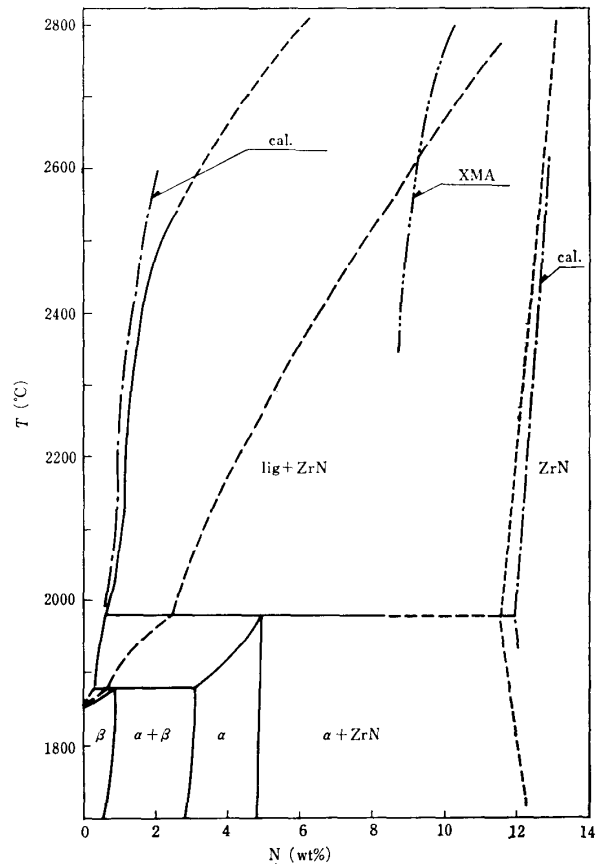
11) J. Pearson & J.C. Ende: JISI, **175** (1953), 52.

従って (15), (16), (34), (35) 式を用いて ZrN の液相線及び固相線を計算によって求めることができる。即ち液相線上の窒素濃度を x^L , 固相線上の濃度を x^δ で表わせば x^L 及び x^δ は T の関数として曲線を描くことが出来るのである。(36), (37) 式より

$$\begin{aligned} & RT \ln (1 - 2x^\delta) / 4(1 - x^\delta) + (1 - x^\delta) \\ & + 1.25T + 3,400 \\ & = RT \ln (1 - x^2) - 12,490 (x^L)^2 \quad (38) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & RT \ln x^\delta / (1 - 2x^\delta) + 23.3T - 90,000 \\ & = RT \ln x^L - 12,490 (1 - x^L)^2 \quad (39) \end{aligned}$$

任意の温度において (38), (39) 式を連立して解けば x^L および x^δ が得られ、温度を変化させれば δ 相の液相線と固相線が求まる。対数を含む連立方程式を筆算で解くのは容易でないので、電子計算機を用いて各温度における x^L と x^δ を求めた。その結果を第7図に示した。図に見られるようにいくつかの仮定を含みながら計算によって得られた液相線は実測によって求めた液相線と非常によく一致し Domagala らの推定しているものよりはるかに広い ($L + \delta$) 相の存在することがうかがえる。



第7図 Zr-N system

5. 結 言

1) 1.2% N_2 -Ar 混合ガスを純 Ar ガスで数10倍に希釈して、凡そ 10^{-4} atm の窒素分圧を有する気流を作り、その気流中でジルコニウムを浮揚溶解して窒素吸収量の測定を行った。その結果、窒素吸収速度は単位時間当りに熔融金属表面に衝突する窒素分子の数によって決まることが判った。しかし、本研究に用いた測定方法では窒素分圧を $\approx 10^{-4}$ atm 以下に下げることが出来ず窒素吸収量と窒素分子圧との関係や温度との関係を求めることには出来なかった。

2) ジルコニウムを浮揚溶解し肉眼で観察しながら、窒化物の析出する直前、或いは窒化物の析出により固体化した試料を急冷し、その窒素量を分析によって求め、これより Zr-N 系合金の液相線を決定した。その結果は Domagala らが推定した液相線よりはるかに Zr 側に偏ったものであった。

3) XMA によって ZrN の固相線の決定を行ったところ、Domagala らの推定したものより Zr 側に寄ったものとなった。

4) XMA と顕微鏡観察により Domagala らの作成した状態図の一部の確認を行った。

5) ZrN の液相線と固相線を熱力学的モデルを用いて検討した。